

11
103

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-260957

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月27日

C 08 L 101/00
C 08 K 3/22

3/34

CAE
CAH
KAE
CAE
CAH
KAH

A-6845-4J

B-6845-4J

審査請求 有

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 難燃性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭62-97798

⑰ 出 願 昭62(1987)4月20日

⑱ 発 明 者 阪 本 義 人 大阪府大阪市此花区島屋1丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 上代 哲司

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 熱可塑性樹脂100重量部に対して100重量部以上250重量部以下の水酸化マグネシウムと5重量部以上の50重量部以下のクレーを配合して成ることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、有毒性ガスの発生がなく、優れた難燃性を有するとともに、電気特性にも優れた難燃性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

近年、安全性に対する要求が高まっており原子力発電所用電線・ケーブル、車輛用電線および各種電子機器内の配線用電線などにおいては、燃焼時に有毒ガスを発生せずに高い難燃性を有することが求められるようになってきている。それに伴いこれらの電線の保護・絶縁等に用いられる熱収縮テ

ューブに対しても燃焼時に有毒ガスを発生せずに高い難燃性を有することが求められるようになってきている。

このような要求に応える難燃化の方法としては、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂に水酸化マグネシウムを大量に添加する方法がある。(特公昭62-181号、特公昭57-10898号等)

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、ポリオレフィンなどの熱可塑性樹脂組成物に水酸化マグネシウムを添加して難燃化した樹脂組成物では電線や収縮チューブなどの絶縁材料としては体積固有抵抗が低いという問題があつた。例えばポリオレフィン系の熱収縮チューブにおけるUL (Under Writers Laboratories) 規格では、体積固有抵抗は $10^{14} \Omega \text{cm}$ 以上と定められており、少なくともこれ以上の体積固有抵抗を有する難燃性樹脂組成物が必要となる。また、高電圧部の絶縁に用いられる絶縁材料には更に高い体積固有抵抗を要求されることも珍しくない。

(問題点を解決するための手段)

特開昭63-260957(2)

本発明は、上記要求に満足する難燃性樹脂組成物を提供するものであつて、その要旨とするところは、熱可塑性樹脂100重量部に対し、100重量部以上250重量部以下の水酸化マグネシウムと5重量部以上50重量部以下のクレーを配合して成ることを特徴とする難燃性樹脂組成物にある。

(作用)

樹脂にクレーを添加して体積固有抵抗を大きくする例としてはポリ塩化ビニルにクレーを添加したことがある。しかしながら、一般的常識としてはクレーが難燃性の向上にはほとんど効果を持たないため、無機充填剤によつて難燃化する場合には難燃化に必要な無機充填剤にさらに体積固有抵抗を大きくするため、有効量のクレーを添加する必要があると考えられていた。例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体(酢酸ビニル含有量25重量%)100重量部に水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムを150重量部添加した樹脂組成物の酸素指数(ASTM D 2863)は30以上であるが、同じエチレン-酢酸ビニル共重合体にクレーを同

量添加した樹脂組成物の酸素指数は25にも達しない。つまり、樹脂への充填剤の添加量は体積固有抵抗を改善するのに必要なクレーの量だけが多くなり、抗張力や伸びが大幅に低下することになる。ところが、水酸化マグネシウムとクレーを併用する場合には、水酸化マグネシウムによつて難燃化した樹脂組成物の水酸化マグネシウムの一部をクレーに置き換えても難燃性が低下せず、しかも体積固有抵抗は大きくなった。本発明においては、水酸化マグネシウムとクレーの合計の添加量を増加させることなしに、難燃性と電気特性を良好に保つことができる。すなわち、水酸化マグネシウムとクレーの添加量がそれぞれに250重量部、50重量部を超えると、伸びの低下や成形性の悪化が著しくなり、一方水酸化マグネシウムの添加量が100重量部未満では十分な難燃性が得られず、クレーの添加量が5重量部未満では体積固有抵抗の向上は見られない。

本発明に使用する熱可塑性樹脂はポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アク

リル酸エステル、エチレン-ブテン-1共重合体等の α -オレフィン共重合体他用途により任意の熱可塑性樹脂を使用することができる。

また、本発明の難燃性樹脂組成物は、その用途により酸化防止剤・顔料などを併用してもよい。

以下に実施例をもつて本発明を詳細に説明する。
(実施例)

表1の実施例1~4に示した配合比で各種配合剤を混合し、内径2.5mm、肉厚0.6mmのチューブを作製し、体積固有抵抗の測定とUL-224規格に定められた垂直燃焼試験(All-tubing Flame Test)を行なつた。実施例と同様にして表1および表2の比較例1~10に示した配合比で各種充填剤を混合しチューブを作製し体積固有抵抗の測定と垂直燃焼試験を行なつた。実施例の体積固有抵抗は全て無機充填剤の総量を同じとした表の比較例1~4の体積固有抵抗の2倍以上となつており、明らかに体積固有抵抗が向上している。また、実施例は垂直燃焼試験に全て合格し、難燃性の低下は無かつた。また、水酸化マグネシウムの添加

量が100部未満の比較例5は燃焼試験時に規定のマークが焼失し、不合格となり、水酸化マグネシウムの添加量が250部以上である比較例6はチューブに成形できなかつた。クレー以外の添加剤として三酸化アンチモン、タルク、酸化亜鉛および水酸化アルミニウムを用いた比較例7~10では難燃性の低下が見られないものはあつたが、体積固有抵抗の向上は見られなかつた。

なお、All-tubing Flame Testはチューブ内径に等しい外径を有する導体をチューブに挿入し、これを垂直に立てた状態でガスバーナーにより5回の着火を行なう燃焼試験で、バーナー消火後のチューブの燃焼が1分以上継続した場合、チューブに付けられた規定のマークが焼失した場合およびチューブからの燃焼落下物によりチューブ下方に敷いた綿が焼失した場合に不合格となる。

(発明の効果)

本発明の難燃性樹脂組成物は前記のような特定の範囲の組成より構成することによつてのみ、有毒ガスを発生せずに高い難燃性を有しかつ、優れた電気特性を得ているものである。

特開昭63-260957 (3)

表 1

	実 施 例				比 較 例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
エチレン-酢酸ビニル 共重合体 ¹⁾	100	100			100	100		
エチレン-アクリル酸 エチル共重合体 ¹⁾			100				100	
直鎖状低密度ポリエチ レン ¹⁾				100				100
クレー	50	30	30	30				
水酸化マグネシウム	130	180	180	200	180	210	210	230
体積固有抵抗 (Ωcm)	6.2×10^{14}	3.1×10^{14}	5.1×10^{14}	1.1×10^{15}	7.1×10^{13}	2.9×10^{13}	1.7×10^{14}	9.2×10^{14}
垂直燃焼試験	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

1) 酢酸ビニル含有量 28 量% メルトインデックス 1g/10min。

2) アクリル酸エチル含有量 20 重量% メルトインデックス 5g/10min。

3) 密度 0.910 メルトインデックス 0.4g/10min。

表 2

	比 較 例					
	5	6	7	8	9	10
エチレン-酢酸ビニル 共重合体 ¹⁾	100	100	100	100	100	100
水酸化マグネシウム	50	300	180	180	180	180
クレー	50	100				
三酸化アンチモン			30			
タルク				30		
酸化亜鉛					30	
水酸化アルミニウム						30
体積固有抵抗 (Ωcm)	8.1×10^{14}	—	3.2×10^{13}	1.9×10^{13}	2.8×10^{13}	1.1×10^{13}
垂直燃焼試験	不合格	—	合格	不合格	不合格	合格
成形性	良好	成形不能	良好	良好	良好	良好

1) 酢酸ビニル含有量 28 量% メルトインデックス 1g/10min。

JP-A-63-260957

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

NONFLAMMABLE RESIN COMPOSITION

2. Claim

(1) A nonflammable resin composition obtained by mixing magnesium hydroxide not less than 100 parts by weight to not more than 250 parts by weight and clay not less than 5 parts by weight to not more than 50 parts by weight with a thermoplastic resin 100 parts by weight.

3. Detailed Description of the Invention

(Industrial Field of the Invention)

The invention relates to a nonflammable resin composition excellent in a flame retarding property as well as electric properties without generating harmful gases. (Prior Art)

Recently, safety becomes an issue with high priority and with respect to electric wires and cables in nuclear powerplants, electricwiresforvehicles, andelectricwires for wiring in a variety of electronic appliances, they are required to have a high flame retarding property without generating harmful gases. Along with the requirement, it is also required that a heat shrinkable tube to be used for protection and insulation of electric wires has a high flame

retarding property without generating harmful gases.

As the method of providing such a flame retarding property satisfying the above-mentioned requirements, there are methods of adding a large quantity of magnesium hydroxide to thermoplastic resins such as polyolefins (Japanese Patent Application Publication Nos. 68-181 and 57-10898).

(Problems to be Solved by the Invention)

However, there is a problem that in the case of magnesium hydroxide addition to a thermoplastic resin composition for making the composition nonflammable, the resin composition made nonflammable has a low intrinsic volume resistance as an insulating material. For example, according to UL (Under Writers Laboratories) standards for a heat shrinkable polyolefin type tube, it is determined that the intrinsic volume resistance has to be 10^{10} Ω cm or higher and a nonflammable resin composition has to have an intrinsic volume resistance at lowest the determined level. Further, it is not so rare that insulating materials which are to be used for insulation of high voltage parts are required to have intrinsic volume resistance higher than that.

(Means for Solving the Problems)

The invention provides to a nonflammable resin composition satisfying the above-mentioned requirements and that is, the invention provides a nonflammable resin

composition obtained by mixing magnesium hydroxide not less than 100 parts by weight to not more than 250 parts by weight and clay not less than 5 parts by weight to not more than 50 parts by weight with a thermoplastic resin 100 parts by weight.

(Operation)

As an example of increasing an intrinsic volume resistance by clay addition to a resin, there is a case of adding clay to polyvinyl chloride. However, as a common sense, since clay scarcely has an effect to improve the flame retarding property, it is supposed that in a case of making a resin nonflammable by an inorganic filler, a sufficient amount of clay has to be added further to the inorganic filler needed for the flame retarding property in order to increase the intrinsic volume resistance. For example, the oxygen index (ASTM D2863) of a resin composition containing ethylene-vinyl acetate copolymer (vinyl acetate content 25% by weight) 100 parts by weight with aluminum hydroxide or magnesium hydroxide 150 parts by weight is 30 or higher, while the oxygen index of a resin composition containing the ethylene-vinyl acetate copolymer and clay in the same amount is not higher than 25. The addition amount of the filler to the resin is increased corresponding to the amount of the clay necessary to improve the intrinsic volume resistance, which results in considerable decrease of the

tensile strength and elongation. However, in the case magnesium hydroxide and clay are used in combination, even if a part of magnesium hydroxide of a resin composition made nonflammable by magnesium hydroxide is replaced with clay, the flame retarding property is not deteriorated and moreover, the intrinsic volume resistance is increased. In the invention, without increasing the total addition amount of magnesium hydroxide and clay, the flame retarding property and the electric properties are maintained to be excellent. That is, in the case the addition amounts of magnesium hydroxide and clay exceeds 250 parts by weight and 50 parts by weight, respectively, the elongation and the coatability are considerably deteriorated, meanwhile in the case the addition amount of magnesium hydroxide less than 100 parts by weight, sufficient flame retarding property cannot be obtained and in the case the addition amount of clay is less than 5 parts by weight, no intrinsic volume resistance increase is observed.

As the thermoplastic resin for the invention, any thermoplastic resins of α -olefin copolymers such as polyethylene, an ethylene-vinyl acetate copolymer, an ethylene-acrylic acid ester copolymer, ethylene-1-butene copolymer can be used depending on the uses.

The nonflammable resin composition of the invention may contain an antioxidant, a pigment, and the like depending

on the uses.

Hereinafter, the invention will be described more in details along with Examples.

(Example)

The respective additives were added at mixing ratios shown in Examples 1 to 4 in Table 1 and tubes with an inner diameter of 2.5 mm and a thickness of 0.6 mm were produced and subjected to the measurement of intrinsic volume resistance and All-tubing Flame Test standardized as UL-224. Similarly to the Examples, the respective fillers were added at the mixing ratios shown in Comparative Examples 1 to 10 of Table 1 and Table 2 and tubes were produced and subjected to the intrinsic volume resistance measurement and All-tubing Flame Test. The intrinsic volume resistance values of Examples shown in the Tables were all found 2 or more times as high as those of the Comparative Examples 1 to 4 and apparently the intrinsic volume resistance was improved. Further, the specimens of Examples were all qualified by the All-tubing Flame Test and showed no flame retarding property deterioration. In the case of Comparative Example 5 in which the addition of magnesium hydroxide was less than 100 parts by weight, a standardized mark disappeared at the time of firing test and therefore Comparative Example 5 was not qualified and in the case of Comparative Example 6 in which the addition of magnesium

hydroxide was more than 250 parts by weight, no tube was formed. In the case of Comparative Examples 7 to 10 using antimony trioxide, talc, zinc oxide, and aluminum hydroxide, respectively, as an additive other than clay, although the flame retarding property was not found deteriorating, no intrinsic volume resistance was observed.

The All-tubing Flame Test is a non-flammability test carried out by inserting a specimen into a tube having an inner diameter same as the outer diameter of the specimen and carrying out ignition 5 times while uprightly standing the tube and in the case the firing to the tube is continued for 1 minutes or longer, in the case a standardized mark marked on the tube is lost, and in the case a substance is dropped from the tube because of firing and a matter spread under the tube is fired, the specimen is determined to be unqualified.

(Effects of the Invention)

According to the invention, a nonflammable resin composition containing specified components in the specified contents as described above has a high flame retarding property without emitting harmful gases and excellent electric properties.